

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

Off nlegungsschrift
DE 43 41 159 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 41 159.2
 (22) Anmeldetag: 2. 12. 93
 (43) Offenlegungstag: 8. 6. 95

(51) Int. Cl.⁶:
B 01 J 35/04
 B 01 J 23/38
 B 01 J 37/00
 B 01 J 37/08
 B 01 D 53/86
 F 01 N 3/28
 C 09 J 11/04
 // C 09 J 9/00

DE 43 41 159 A1

⑦ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

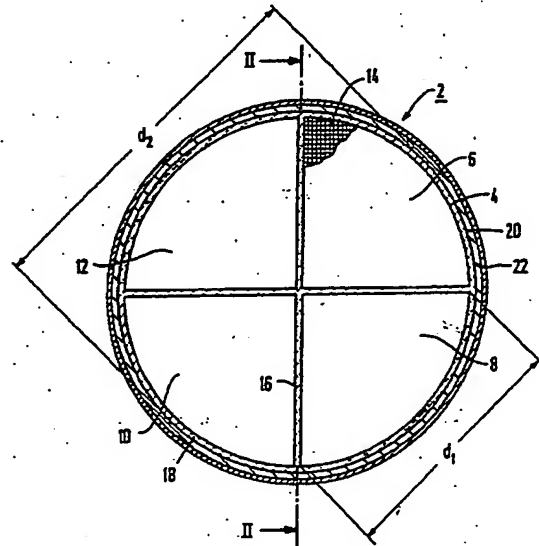
(72) Erfinder:
Schmelz, Helmut, Dipl.-Phys. Dr., 83209 Prien, DE;
Neufert, Ronald, Dipl.-Chem. Dr., 96215 Lichtenfels,
DE; Kuschel, Christiane, Dipl.-Ing., 95326 Kulmbach,
DE; Schobert-Schäfer, Dagmar, Dipl.-Ing., 96047
Bamberg, DE; Girschik, Andreas, 96328 Küps, DE;
Kleuderlein, Robert, 96264 Altenkunstadt, DE

(54) Wabenförmiger Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

57) Bei der Entwicklung von Abgasen von leistungsstarken Diesel- oder Magmotoren oder allgemein beim Umsatz großer Gas mengen ist der Einsatz von Katalysatoren mit großen Anströmquerschnitten und hohen Zelldichten erforderlich, wenn ein noch tolerierbarer, im wesentlichen durch den Katalysator verursachter Druckabfall in der Abgasleitung vorherrschen soll. Bisher ist es nicht gelungen, für diesen Zweck wabenförmige Katalysatoren mit entsprechenden Querschnitten bereitzustellen.

Hierzu sieht die Erfindung vor, mehrere Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) zu einem Katalysatorkörper (4, 32, 32') zusammenzufügen, wobei jeder Katalysatorteil (6 bis 12, 36 bis 58) eine Zelldichte zwischen 50 bis 1000 Zellen pro Quadratinch mit Wandstärken kleiner 1 mm aufweist. Auf diese Weise sind wabenförmige Katalysatoren mit ausgesprochen feiner Wabenstruktur mit nahezu beliebigem Querschnitt herstellbar.

Solche Katalysatoren können bei entsprechendem katalytisch aktiven Material in einem GDK-System als Hydrolyse-, DeNO_x- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden.



DE 43 41 159 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf einen wabenförmigen Katalysator, insbesondere zur Stickoxidsminderung im Abgas.

Zur Verminderung der in einem Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Schadstoffe, im besonderen der Stickoxide, hat sich für Verbrennungsmotoren, die mit einem Luftüberschuß betrieben werden, wie z. B. Diesel- und Magermotoren, das System des geregelten Dieselskatalysators (GDK) als bisher vorteilhafteste Möglichkeit erwiesen. Diese im wesentlichen auf dem Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) beruhende Technik ist mittlerweile in Veröffentlichungen und Patentanmeldungen, z. B. den deutschen Patentanmeldungen P 43 09 891.6, P 43 10 926.8 und P 34 15 278.3, beschrieben. Durch diese Druckschriften ist es bekannt, daß anstelle des üblicherweise im SCR-Verfahren verwendeten Ammoniaks zur Vermeidung der mit dem Ammoniak verbundenen Gefahren, wie z. B. seine Giftigkeit und Geruchsbelästigung, das zur katalytischen Umsetzung der Stickoxide erforderliche Reduktionsmittel in Form einer wäßrigen Harnstofflösung im Fahrzeug mitzuführen. Aus der wäßrigen Harnstofflösung kann dann Ammoniak in der augenblicklich gerade benötigten Menge erzeugt werden.

Ferner sind zahlreiche Rezepturen für die chemische Zusammensetzung solcher Katalysatoren und Herstellungsverfahren zur Erreichung einer vorteilhaften Porenstruktur des Katalysators bekannt. Desweiteren sind Bauformen mit wabenförmigen oder plattenförmigen Strukturen bekannt, deren hydraulischer Durchmesser, bei quadratischen Wabenkanälen als innere Seitenlänge einer Wabe definiert, von zwei bis 30 mm reicht (DE-PS 26 58 539).

Wegen im allgemeinen sehr beengter Platzverhältnisse beim Einbau solcher Katalysatoren in Fahrzeugen muß eine möglichst platzsparende Bauform des Katalysators erzielt werden. Dazu sind beispielsweise kleinere hydraulische Durchmesser notwendig, als die in der DE-PS 26 58 539 angegebenen. In der deutschen Patentanmeldung P 42 15 481 sind deshalb Wabenkatalysatoren mit Zelldichten von 100 bis 600 Zellen pro Quadratinch offenbart, die dementsprechend hydraulische Durchmesser kleiner 2 mm aufweisen. Die Wandstärken solcher Katalysatoren liegen unterhalb einem Millimeter.

Bei derart feinen Zellteilungen mit Wandstärken unter 0,5 mm ergeben sich bei der Herstellung der wabenförmigen Katalysatoren Trocknungsprobleme nach der Extrusion. Diese Trocknungsprobleme machen sich in Durchbrüchen und Rissen im Katalysator bemerkbar, die um so gravierender werden, je größer der Durchmesser des extrudierten Katalysators ist. Demgegenüber benötigen jedoch Motoren mit großer Leistung, z. B. LKW-Dieselmotoren mit 300 kW Leistung, und mehr, aufgrund des von solchen Motoren ausgestoßen hohen Abgasmassenstroms bei vertretbarem Druckverlust aber große Anströmquerschnitte der Katalysatoren. Zugleich ist aus Schallemissionsgründen eine möglichst runde Form des Anströmquerschnitts anzustreben. Für Dieselmotoren mit etwa 300 kW Leistung sind Durchmesser von zirka 40 cm und größer erforderlich. Derartige Katalysatoren können derzeit, bei vertretbarem Aufwand, nicht in einem Stück extrudiert werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen wabenförmigen Katalysator und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, bei denen nur ein gerin-

ger zusätzlicher Aufwand erforderlich ist, um wabenförmige Katalysatoren mit bisher nicht erreichbarem Durchmesser herzustellen.

Bezüglich des Katalysators wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß mehrere Katalysatorteile mit im wesentlichen parallel zueinander ausgerichteten Strömungskanälen zu einem Katalysatorkörper zusammengefügt sind, wobei jeder Katalysatorteil eine Zelldichte zwischen 50 und 1000 Zellen pro Quadratinch und Wandstärken kleiner 1 mm aufweist.

Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zunächst einzelne Katalysatorteile extrudiert und anschließend mehrere dieser Teile nach erfolgter Trocknung und/oder Kalzinierung zu einem Katalysatorkörper der gewünschten Querschnittsform zusammengefügt werden.

Auf diese Weise werden Katalysatoren bereitgestellt, die trotz der angegebenen Zellteilung und der angegebenen Wandstärken Durchmesser erreichen, die ansonsten bei gleichen geometrischen Abmessungen einen besonders hohen Aufwand bei der Extrusion solcher Katalysatoren erfordert hätten.

Zum Einbau eines solchen Katalysators in die Abgasleitung beispielsweise eines LKW-Dieselmotors ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator einen in sich stabilen und aus einem einzigen Teil bestehenden Katalysatorkörper umfaßt. Dies kann erreicht werden, wenn die Katalysatorteile mit einem Kleber zusammengefügt sind, der einen oder mehrere der Bestandteile Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Titanoxid, Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Kaliumoxid und Natriumoxid aufweist.

Ein solcher Kleber aus einem oder mehreren dieser Bestandteile hat darüber hinaus die Eigenschaft, daß bei geeigneter Wahl der Zusammensetzung ein thermischer Ausdehnungskoeffizient des Klebers erreicht wird, der mit dem Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Katalysatorteile nahezu identisch ist. Dieser thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt vorzugsweise $5-6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Ein Kleber mit einem solchen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beinhaltet beispielsweise jeweils etwa 45 bis 49 Gew.-% Siliziumdioxid SiO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3 .

Beim Einbau des Katalysators in der Abgasleitung von Motoren mit großer Leistung ist es zur Erreichung eines geringen Schallemissionspegels vorteilhaft, wenn die Katalysatorteile Segmentform haben und der aus den zusammengeführten Segmenten bestehende Katalysatorkörper einen kreisrunden Querschnitt hat.

Um bei besonders hohen Abgasmassenströmen eines Motors mit großer Leistung einen noch vertretbaren Druckverlust zu erreichen, ist es vorteilhaft, wenn der Durchmesser dieses kreisrunden Querschnitts größer als 25 cm ist. So sind beispielsweise für Motoren mit 300 kW Leistung Durchmesser von ca. 40 cm erforderlich.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind den übrigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch einen ersten wabenförmigen DeNO_x -Katalysator;

Fig. 2 einen Längsschnitt durch den ersten DeNO_x -Katalysator an der Linie II-II der Fig. 1;

Fig. 3 einen aus mehreren Katalysatorteilen zusammengesetzten Katalysatorkörper; und

Fig. 4 einen Querschnitt durch einen zweiten DeNO_x -Katalysator mit dem gegenüber der Fig. 3 modifizierten

Katalysatorkörper.

In dem in Fig. 1 gezeigten Querschnitt eines ersten DeNO_x-Katalysators 2 erkennt man einen aus vier segmentförmigen Katalysatorteilen 6 bis 12 zusammengesetzten Katalysatorkörper 4. Die einzelnen Katalysatorsegmente 6 bis 12 haben im Ausführungsbeispiel eine Zelldichte von 100 Zellen pro Quadratinch bei einer Wandstärke von etwa 0,4 mm. Zur Vereinfachung der graphischen Darstellung sind die Waben daher nur in einem kleinen Ausschnitt 14 des Katalysatorsegments 6 eingezeichnet. Die Katalysatorsegmente 6 bis 12 sind mit relativ geringem Aufwand direkt in einem Stück extrudierbar. Ein Durchmesser d1 des Extruders beträgt dabei etwa 25 cm. Die wabenförmigen Katalysatorsegmente 6 bis 12 bestehen im wesentlichen aus Titandioxid mit einem oder mehreren der Zusätze Wolframoxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid und VMO-Mischoxidphasen. Solche Segmente sind damit zur katalytischen Umsetzung von Stickoxiden mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie z. B. Ammoniak, geeignet.

Durch Zusammenfügen der Katalysatorsegmente 6 bis 12 ergibt sich der Katalysatorkörper 4, dessen Durchmesser D2 den Durchmesser d1 des Extrudierwerkzeugs deutlich übertrifft. Der Durchmesser d2 beträgt im Ausführungsbeispiel etwa 40 cm. Der Zusammenhalt der Katalysatorsegmente 6 bis 12 wird durch einen Kleber 16 erzielt, der im wesentlichen aus Siliziumdioxid und Aluminiumoxid und Zusätzen von Eisenoxid, Titanoxid etc. besteht. Der Kleber 16 kann ebenso auch noch Spuren wie Kalziumoxid, Magnesiumoxid, Kaliumoxid und Natriumoxid aufweisen. Auf diese Weise kann beispielsweise bei dem Kleber 16, der im Ausführungsbeispiel jeweils etwa 47 Gew.-% SiO₂ und Al₂O₃ und jeweils etwa 3 Gew.-% Fe₂O₃ und TiO₂ enthält, ein bevorzugter thermischer Ausdehnungskoeffizient von etwa $5-6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eingestellt werden. Dieser Ausdehnungskoeffizient entspricht etwa dem der Katalysatorsegmente 6 bis 12, was zur Verminderung von Druckspannungsgradienten beiträgt.

Auf dem Außenumfang des Katalysatorkörpers 4 ist eine keramische Schicht 18 aufgebracht, mittels der der Außenumfang des aus Katalysatorsegmenten 6 bis 12 zusammengesetzten Katalysatorkörpers 4 über die Stoßstellen der Segmente 6 bis 12 hinweg glattgespachtelt ist. Die Zusammensetzung dieser keramischen Schicht 18 gleicht im wesentlichen der Zusammensetzung der Kleberschicht 16. Die Kleberschicht 16 und die keramische Schicht 18 haben im Ausführungsbeispiel eine Dicke von etwa 2 mm. Hierbei ist die keramische Schicht 18 aufgeraut und weist Rauhtiefen von etwa 1 mm auf.

Diese Aufrauung ergibt eine besonders gute Verbindung der keramischen Schicht 18 mit einer um den Außenumfang gelegten Quellschicht 20, die ihrerseits innenseitig in ein zylindrisches Metallgehäuse 22 eingelegt ist. Die Quellschicht 20 besteht im Ausführungsbeispiel aus Aluminiumsilikat- und Glimmerfasern, die sich beim Erhitzen, d. h. beim Einsatz des DeNO_x-Katalysators 2 auf seiner Betriebstemperatur, ausdehnen und auf diese Weise einen festen Verbund zwischen Metallgehäuse 22 und dem Katalysatorkörper 4 mit darauf aufgebrachter keramischer Schicht 18 herstellen. Gleichzeitig ist die Quellschicht 20 jedoch noch so verformbar, daß mit ihr die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Metallgehäuses 22 und des Katalysatorkörpers 4 ausgeglichen werden, so daß der Katalysatorkörper 4 weitgehend querspannungsfrei, aber mit gleichmäßigmäßigem Andruck in dem Metallgehäuse 22 gehalten ist.

ten ist.

Fig. 2 zeigt einen Längsschnitt gemäß der Linie II-II durch den ersten DeNO_x-Katalysator 2 der Fig. 1. Das Metallgehäuse 22 weist Ausbuchtungen 24 auf, in die die Quellschicht 20 eingreift und ein Verrutschen des Katalysatorkörpers 4 entlang der Hauptsymmetrieachse 26 vermeidet. An der Stirnseite des DeNO_x-Katalysators 2 ist das Metallgehäuse 22 abgeknickt. Im Bereich der Knickstellen 28 ist innenseitig ein geringfügig deformierbares Drahtgeflecht 30 eingelegt, das einen Austritt der Quellschicht 20 aus dem Zwischenraum zwischen Katalysatorkörper 4 und Metallgehäuse 22 sicher verhindert. Alternativ zu dem Metallgeflecht können ebenso gut hitzebeständige Dichtmassen oder Kunststoffe verwendet werden.

Der in Fig. 3 dargestellte Katalysatorkörper 32 des in der Fig. 4 komplettiert dargestellten zweiten DeNO_x-Katalysators 34 besteht, wie aus dem hier gezeigten Querschnitt ersichtlich ist, aus vier Katalysatorteilen 36 bis 42 mit quadratischem Querschnitt und acht Katalysatorteilen 44 bis 58 mit rechteckigem Querschnitt. Die Katalysatorteile 36 bis 58 haben dieselbe Wabenstruktur und dieselbe chemische Zusammensetzung wie die bereits anhand Fig. 1 erläuterten Katalysatorsegmente 6 bis 12. Die Katalysatorteile 36 bis 58 werden auch mit dem gleichen Kleber 16 untereinander zusammengehalten. Auf eine Darstellung der Wabenstruktur ist hier verzichtet worden.

Der in Fig. 4 gezeigte Querschnitt des zweiten DeNO_x-Katalysators 34 umfaßt einen gegenüber der Fig. 3 geringfügig modifizierten Katalysatorkörper 32'. Der modifizierte Katalysatorkörper 32' erhielt seinen kreisrunden Querschnitt durch Ausschneiden von Teilbereichen der Katalysatorteile 44 bis 58 des Katalysatorkörpers 32 der Fig. 3. Als Schneidwerkzeug kann beispielsweise eine Draht- oder Lochsäge verwendet werden, da die im wesentlichen aus Titandioxid bestehenden Katalysatorteile 36 bis 58 nur eine geringe Härte aufweisen. Auf dem Außenumfang des Katalysatorkörpers 32' genau auf den Außenumfängen der nun modifizierten Katalysatorteile 44' bis 58', ist wieder die bereits aus der Fig. 1 bekannte keramische Schicht 18 aufgebracht. Aufgrund der Aufrauung der keramischen Schicht 18 wird — wie schon zu Fig. 1 erläutert — eine gute Haftung an der Quellschicht 20 erreicht, die ihrerseits von dem Metallgehäuse 22 umgeben ist. Die Kantenlänge d3 der Katalysatorteile 36 bis 42 beträgt im Ausführungsbeispiel etwa 15 cm. Der aus Katalysatorteilen dieser maximalen Querschnittsabmessung hergestellte Katalysatorkörper 32' hat im Ausführungsbeispiel einen Durchmesser d4 von etwa 42,5 cm. Wie schon zu den Fig. 1 und 2 erläutert, ist auch dieser Katalysator 34 mit einer äußerst feinen Wabenstruktur in besonders einfacher Weise mit beliebigen Durchmessern fertigbar.

Ähnlich wie die DeNO_x-Katalysatoren 2 und 34 aufgebaut sind, können beispielsweise auch die in einem GDK-System vorgesehenen Hydrolyse- und Oxidationskatalysatoren aufgebaut sein. Die chemische Zusammensetzung solcher Katalysatoren kann von der hier eingeführten Zusammensetzung abweichen und entsprechend der von ihnen zu katalysierenden Reaktion abgewandelt werden. Grundsätzlich können solche Katalysatoren alle Materialien enthalten, die als Bestandteil einer pastösen Masse, einer Flüssigkeit oder eines Pulvers vorliegen und damit zu einem Extrudat oder einen Bestandteil eines Extrudats weiterverarbeitbar sind. Dies sind auch beispielsweise Edelmetalle und Metalle der Übergangsreihe des periodischen Systems

sowie deren Salze und/oder Sauerstoffverbindungen, wobei hier auch binäre, tertiäre oder quaternäre usw. Systeme gemeint sein können.

Patentansprüche

1. Wabenförmiger Katalysator (2, 34), insbesondere zur Stickoxidminderung im Abgas, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) mit im wesentlichen parallel zueinander ausgerichteten Strömungskanälen zu einem Katalysatorkörper (4, 32) zusammengefügt sind, wobei jeder Katalysatorteil (6 bis 12, 36 bis 58) eine Zelldichte zwischen 50 und 1000 Zellen pro Quadratinch und Wandstärken kleiner 1 mm aufweist.
2. Wabenförmiger Katalysator (2, 34) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) mit einem Kleber (16) zusammengefügt sind, der einen oder mehrere der Bestandteile: Siliziumdioxid SiO_2 , Aluminiumoxid Al_2O_3 , Eisenoxid Fe_2O_3 , Titanoxid TiO_2 , Kalziumoxid CaO , Magnesiumoxid MgO , Kaliumoxid K_2O und Natriumoxid Na_2O umfaßt.
3. Wabenförmiger Katalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kleber (16) jeweils etwa 45 bis 49 Gew.-% Siliziumdioxid SiO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3 enthält.
4. Wabenförmiger Katalysator (2, 34) nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kleber (16) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $5-6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ aufweist.
5. Wabenförmiger Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der aus den zusammengefügten Segmenten (6 bis 12) bestehende Katalysatorkörper (4) einen kreisrunden Querschnitt hat.
6. Wabenförmiger Katalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des kreisrunden Querschnitts größer als 25 cm ist.
7. Wabenförmiger Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Außenumfang des Katalysatorkörpers (4, 32') eine keramische Schicht (18) mit Rauhtiefen von etwa 1 mm aufgebracht ist.
8. Wabenförmiger Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysatorkörper (4, 32') in ein Metallgehäuse (22) mit in das Metallgehäuse (22) innenseitig eingelegter Quellschicht (20) eingebaut ist, und an den Stirnseiten Mittel (30) zur Vermeidung von Quellschichtaustrag vorgesehen sind.
9. Wabenförmiger Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) Edelmetalle und/oder Metalle der Übergangsreihen des periodischen Systems sowie deren Sauerstoffverbindungen enthalten.
10. Verfahren zur Herstellung eines wabenförmigen Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst einzelne Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) extrudiert und mehrere dieser Teile (6 bis 12, 36 bis 58) nach erfolgter Trocknung und/oder Calcinierung zu einem Katalysatorkörper (4, 32, 32') der gewünschten Querschnittsform zusammengefügt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Katalysatorteile (6 bis 12, 36 bis 58) mittels eines geeigneten Klebers (16) zu einem monolithischen Katalysatorkörper (4, 32) zusammengefügt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem Katalysatorkörper (32) mittels eines Schneidwerkzeuges eine bestimmte Querschnittsform gegeben wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseit -

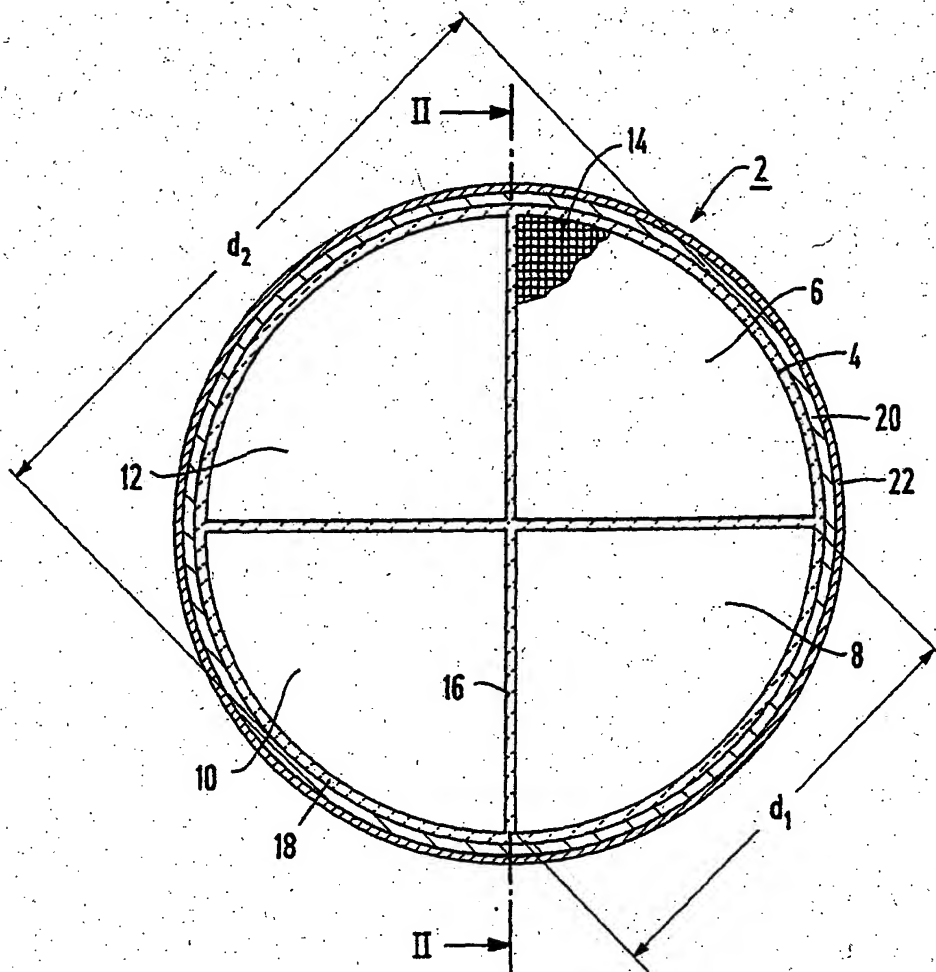


FIG 1

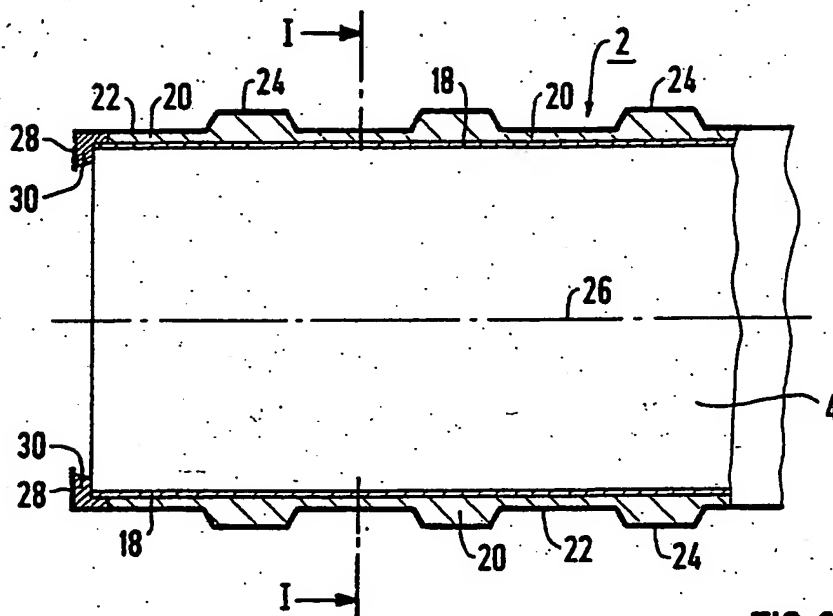


FIG 2

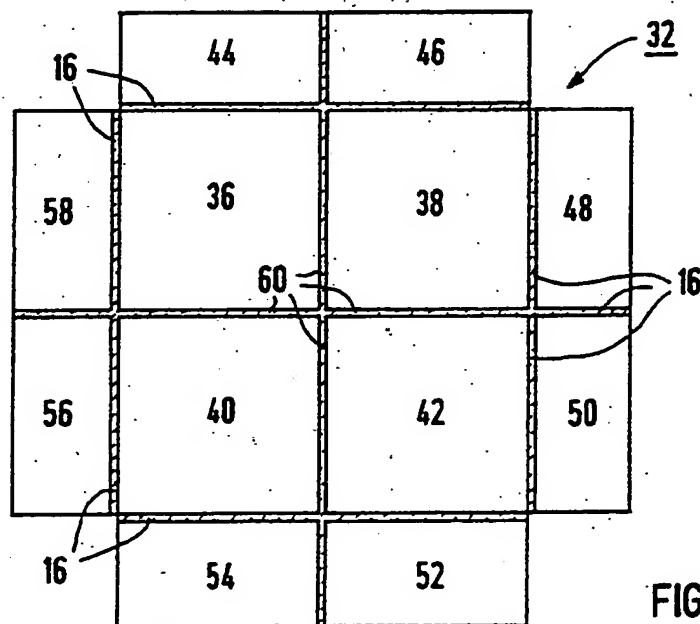


FIG 3

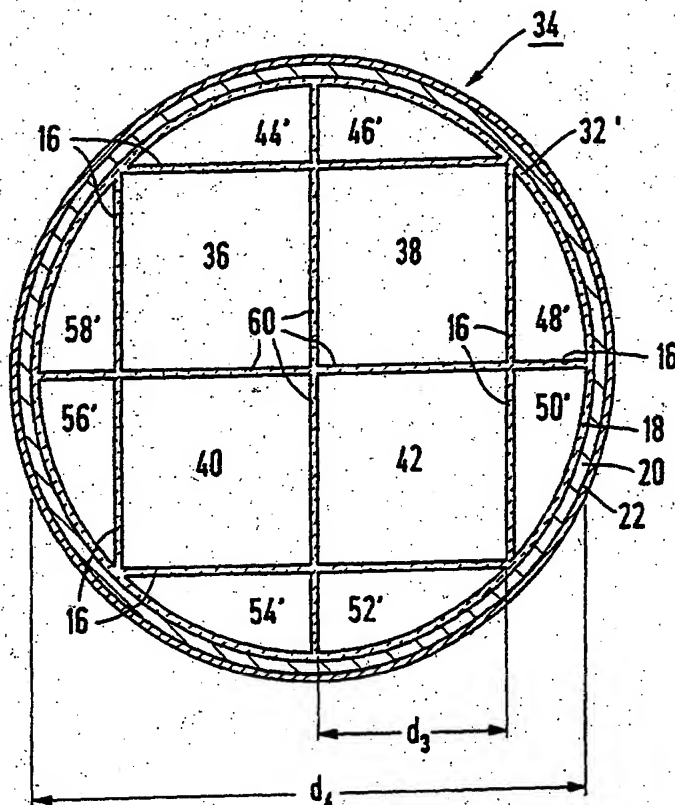


FIG 4

DOCKET NO: E-41422
SERIAL NO: 10/014,265
APPLICANT: Brück et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100